

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337839

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl. C22C 33/02
B22F 3/10
C22C 38/00
C22C 45/02

(21)Application number : 08-080304 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD
INOUE AKIHISA
MASUMOTO TAKESHI

(22)Date of filing : 02.04.1996 (72)Inventor : KOJIMA AKINOBU
MIZUSHIMA TAKAO
MAKINO TERUHIRO
INOUE AKIHISA
MASUMOTO TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 07 78023 Priority date : 03.04.1995 Priority country : JP

(54) SOFT MAGNETIC ALLOY COMPACTED BODY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a soft magnetic alloy compacted body in which, in a soft magnetic material, a sintering process for powder can be finished in a short time at a high temp. rising rate, and combinedly having high compacting density and good soft magnetic properties.

CONSTITUTION: This compacted body is the one in which, in a granulated body essentially consisting of an amorphous alloy contg. Fe and B and further contg. one or more kinds of elements selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo and W, temp. is raised at a rate of $\geq 40^{\circ}$ C/min, and sintering is executed by a discharge plasma sintering method. Moreover, a method for producing the compacted body in which, in the granulated body essentially consisting of the amorphous alloy having the same compsn., temp. is raised at a rate of $\geq 40^{\circ}$ C/min, and sintering is executed by a discharge plasma sintering method is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2000

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application withdrawal
other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337839

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 33/02			C 2 2 C 33/02	L
B 2 2 F 3/10			38/00	3 0 3 S
C 2 2 C 38/00	3 0 3		45/02	A
45/02			B 2 2 F 3/10	E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-80304

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(31) 優先権主張番号 特願平7-78023

(32) 優先日 平7(1995)4月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川

内住宅11-806

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

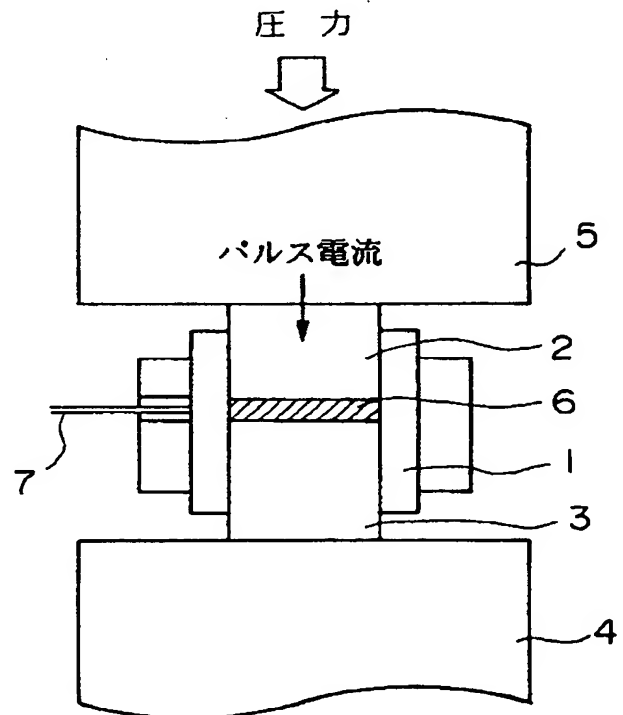
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟磁性合金圧密体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、先に本発明者らが特許出願している軟磁性材料において、短時間で速い昇温速度で粉末の焼結プロセスを終了させることができ、高い成形密度と良好な軟磁気特性を併せ持つ軟磁性合金圧密体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、FeおよびBを含み、さらに、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体が、放電プラズマ焼結法により、速度40℃/分以上で昇温されて焼結されてなるものである。また、本発明方法は、前記組成の非晶質合金を主体とする粉粒体を、放電プラズマ焼結法により、速度40℃/分以上で昇温して焼結するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Fe および B を含み、さらに、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W より選択される 1 種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体が、放電プラズマ焼結法により、速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上で昇温されて焼結されてなることを特徴とする軟磁性合金圧密体。

【請求項 2】 Fe および B を含み、さらに、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W より選択される 1 種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体と、この粉粒体の周囲を囲む無機絶縁物層とからなる複合粒子が、放電プラズマ焼結法により固化成形されてなることを特徴とする軟磁性合金圧密体。

【請求項 3】 前記非晶質合金の少なくとも一部が熱処理により微細結晶化されてなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の軟磁性合金圧密体。

【請求項 4】 Fe および B を含み、さらに、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W より選択される 1 種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体を、放電プラズマ焼結法により、速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上で昇温して焼結することを特徴とする軟磁性合金圧密体の製造方法。

【請求項 5】 Fe および B を含み、さらに、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W より選択される 1 種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体と、この粉粒体の周囲を囲む無機絶縁物層とからなる複合粒子を、放電プラズマ焼結法により固化成形することを特徴とする軟磁性合金圧密体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 記載の軟磁性合金圧密体の製造方法において、放電プラズマ焼結法を行う際に、その焼結温度を T とし、前記非晶質合金の結晶化開始温度を T_x とした場合に、 $T_x - 100^{\circ}\text{C} \leq T \leq T_x + 100^{\circ}\text{C}$ の関係を満足する温度範囲で焼結することを特徴とする軟磁性合金圧密体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 4～6 のいずれかに記載の軟磁性合金圧密体の製造方法において、 300MPa 以上の圧力で焼結することを特徴とする軟磁性合金圧密体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 4～7 のいずれかに記載の方法で得られた軟磁性合金圧密体を熱処理し、非晶質合金相中から結晶粒径 50nm 以下の bcc 構造の微細結晶相を少なくとも一部に析出させることを特徴とする軟磁性合金圧密体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気ヘッドやトランスまたはモータのコアなどに用いる軟磁性合金圧密体に関する。

【0002】

【従来の技術】 軟磁性合金材料で従来この種の用途に使

用されているものとして、Fe-Si、Fe-Si-Al 合金（センダスト）、Ni-Fe 合金（パーマロイ）、Fe 基および Co 基のアモルファス材料等が挙げられるが、 1.5T （テスラ）以上の高い飽和磁束密度（Bs）と高い透磁率（ μ ）を兼ね備え、しかも実用的な剛性や強度を有する磁性材料は従来存在しなかった。このような背景の中で本発明者らは、Fe-B 系のアモルファス相を熱処理することにより得られる粒径 30nm 以下の微細な bcc 相の結晶粒を主相とした結晶質合金が、 1.5T 以上の高い飽和磁束密度と 1kHz の周波数における実効透磁率が 10000 以上を示すことを見出し、特開平 5-93249 号（特願平 3-22791 号）、特開平 4-333546 号（特願平 2-230135 号）などの特許出願を行っている。

【0003】 また、DC モータのコアなどに前記特許出願の軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状が有利であり、押出法やホットプレス法でこの材料組成の粉末を固化成形する必要があるので、本発明者らは、この種の軟磁性合金材料を固化成形する方法についても研究を重ね、その結果として得られた技術について、特願平 6-11980 号などの特許出願を行っている。更に本発明者らの研究によれば、前記特許出願の材料は、飽和磁化が高いために、他の酸化物などと複合しても飽和磁化は十分に高いことが判明し、高周波の領域で使用する材料として、酸化物をコーティングして固化成形した複合材料を実現できることを知見し、この知見を基にした技術について特願平 6-108818 号において特許出願を行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 更に本発明者らが、これら微細結晶を有する磁性材料の研究を行った結果、アモルファス相が結晶化する際に発現する軟化現象を利用して固化成形処理を行うことが高密度化に有利であり、また、良好な軟磁気特性を維持するためには、微細構造の不均一性を制御することが必要であることが判明してきている。即ち、これらのことを満足するためには、焼結などの固化成形プロセスを結晶化反応と同時にを行い、また、不均一な粒成長が起きないように短時間で焼結プロセスを終了させる必要があることが判明した。また、これらのアモルファス相を熱処理することにより得られる nm 単位の微細結晶粒を有する材料は、速い昇温速度で熱処理することにより微細組織の不均一性を抑えることができることが判明し、この知見に基にした技術について本発明者らは、特開平 6-322472 号（特願平 5-190674 号）において特許出願を行っている。

【0005】 本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、先に本発明者らが特許出願している軟磁性材料において、短時間で速い昇温速度で粉末の焼結プロセスを終了させることができ、高い成形密度と良好な軟磁気特性を併せ持つ軟磁性合金圧密体を提供することを目的と

する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するために、FeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体が、放電プラズマ焼結法により、速度40℃/分以上で昇温されて焼結されてなるものである。また、本発明はFeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体と、この粉粒体の周囲を囲む無機絶縁物層とからなる複合粒子が、放電プラズマ焼結法により固化成形されてなるものである。前記の発明において、前記非晶質合金の少なくとも一部が熱処理により微細結晶化されてなることが好ましい。

【0007】次に本発明の方法はFeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体を、放電プラズマ焼結法により、速度40℃/分以上で昇温して焼結するものである。また本発明方法は、FeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金を主体とする粉粒体と、この粉粒体の周囲を囲む無機絶縁物層とからなる複合粒子を放電プラズマ焼結法により固化成形するものである。

【0008】前記軟磁性合金圧密体の製造方法において、放電プラズマ焼結法を行う際に、その焼結温度をTとし、非晶質合金の結晶化開始温度をTxとした場合に、 $T_x - 100^\circ\text{C} \leq T \leq T_x + 100^\circ\text{C}$ の関係を満足する温度範囲で焼結できる。また、前記の軟磁性合金圧密体の製造方法において、300MPa以上の圧力で焼結することが好ましい。更に前記の方法で得られた軟磁性合金圧密体を熱処理し、非晶質合金相中から結晶粒径50nm以下のbcc構造の微細結晶相を少なくとも一部に析出させることが好ましい。

【0009】「作用」FeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金の粉粒体を放電プラズマ焼結法で焼結するならば、40℃/分以上で昇温させて焼結できるので、得られた圧密体は成形密度が高く、高い飽和磁束密度を有し、優れた透磁率を有する。また、得られた圧密体を熱処理するならば、非晶質相の少なくとも一部に微細な結晶粒が生成された状態の軟磁気特性の優れた圧密体を得られる。

【0010】また、粉粒体の周囲に無機絶縁物層が形成された圧密体を用いるならば、粒界に存在する無機絶縁物により全体の抵抗が高くなり高周波領域での渦電流損失が少なくなる。よって高周波領域での透磁率が高くなる。次に、焼結温度をTとし、結晶化開始温度をTxとした場合に、 $T_x - 100^\circ\text{C} \leq T \leq T_x + 100^\circ\text{C}$ の関係

を満足する温度範囲で焼結することで、優れた飽和磁束密度と高い透磁率を兼ね備えた優れた軟磁気特性の圧密体を得られる。また、焼結する際の圧力が300MPa以上の圧力であるならば、成形密度も充分に高くなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明に係る軟磁性合金圧密体を製造するために用いて好適なプラズマ焼結装置の一例の要部を示すもので、この例のプラズマ焼結装置は、筒型のダイ1と、このダイ1の内部に挿入される上パンチ2および下パンチ3と、下パンチ3を支え、後述するパルス電流を流す際の一方の電極ともなる基台4と、上パンチ2を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となる基台5と、上下のパンチ2、3に挟まれた粉末原料6の温度を測定する熱電対7を主体として構成されている。

【0012】図3に、前記プラズマ焼結装置の全体構造を示す。図3に示すプラズマ焼結装置Aは、住友炭炭素株式会社製のモデルSPS-2050と称される放電プラズマ焼結機の一つであり、図1に示す構造を要部とするものである。図3に示す装置においては、上部基盤11と下部基盤12を有し、上部の基盤11に接してチャンバ13が設けられ、このチャンバ13の内部に図1に示す構造の大部分が収納されて構成され、このチャンバ13は図示略の真空排気装置および雰囲気ガスの供給装置に接続されていて、上下のパンチ2、3の間に充填される原料粉末（粉粒体）6を不活性ガス雰囲気などの所望の雰囲気下に保持できるように構成されている。なお、図1と図3では通電装置が省略されているが、上下のパンチ2、3および基台4、5には別途設けた通電装置が接続されていてこの通電装置から図2に示すようなパルス電流をパンチ2、3および基台4、5を介して通電できるように構成されている。

【0013】前記構成のプラズマ焼結装置を用いて軟磁性合金圧密体を製造するには、成型用の原料粉末（粉粒体）を用意する。この原料粉末は、後述する所定組成のFe-B系の非晶質合金あるいは多少の結晶相を含む非晶質合金を溶湯から急冷して薄帯状あるいは粉末状の状態を得る工程と、前記薄帯状のものは粉碎して粉末化する工程により得られる。前記溶湯から非晶質合金あるいは多少の結晶相を含む非晶質合金を得る方法としては、回転ドラムに溶湯を吹き付けて急冷する方法でも良いし、溶湯を冷却用気体中に噴出して急冷し、これにより粉末化するアトマイズ法などを用いても良い。

【0014】本発明において用いる非晶質合金あるいは非晶質相を含む結晶質合金は、本発明者らが先に、特開平5-93249号、特開平4-333546号、特開平6-158241号、特開平6-128704号、特開平6-322472号などの特許出願において明らか

にしたものなどである。以下にそれらの非晶質合金あるいは非晶質相を含む結晶質合金の組成例とそのような組成とすることが好ましい理由について説明する。

【0015】組成例1

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M_y$
但し、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

組成例2

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M_y X_u$
ただし、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 5$ 原子%である。

【0016】組成例3

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a} Z_a) b B_x M_y$
ただし、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、 $a\leq 0.1$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

組成例4

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a} Z_a) b B_x M_y X_u$
ただし、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a\leq 0.1$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 5$ 原子%である。

【0017】組成例5

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M'y$
但し、M'は、Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Nbを含み、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=6.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

組成例6

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M'y X_u$

但し、M'は、Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Nbを含み、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=6.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 5$ 原子%である。

【0018】組成例7

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a} Z_a) b B_x M'y$
ただし、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、M'はTi, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Nbを含み、 $a\leq 0.1$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=6.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

組成例8

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a} Z_a) b B_x M'y X_u$
ただし、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、M'はTi, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Nbを含み、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a\leq 0.1$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=6.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 5$ 原子%である。

【0019】組成例9

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M_y T_z$
但し、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、且つ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、Tは、Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b\leq 75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim10$ 原子%、 $z\leq 4.5$ 原子%である。

組成例10

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M_y T_z X_u$
但し、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、且つ、Zr, Hfのいずれか、または両方を含み、Tは、Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b\leq 75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim10$ 原子%、 $z\leq 4.5$ 原子%、 $u\leq 5$ 原子%である。

【0020】組成例11

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a} Z_a) b B_x M_y T_z$
但し、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、

MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素でありかつ、ZrとHfのいずれか、または、両方を含み、TはCu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a \leq 0.1$ 、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

組成例12

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a}Zr_a)_b B_x M_y T_z X_u$

但し、ZはCo, Niのいずれか、または両方であり、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素でありかつ、ZrとHfのいずれか、または、両方を含み、TはCu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a \leq 0.1$ 、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 5$ 原子%である。

【0021】組成例13

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M'y T_z$

但し、M'は、Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Ti, Nb, Taのいずれかを含み、Tは、Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

組成例14

次式で示される組成を有するもの。 $Fe_b B_x M'y T_z X_u$

但し、M'は、Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Ti, Nb, Taのいずれかを含み、Tは、Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 5$ 原子%である。

【0022】組成例15

次式で示される組成を有するもの。 $(Fe_{1-a}Zr_a)_b B_x M'y T_z$

但し、ZはCo, Niのいずれかまたは両方であり、M'はTi, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつTi, Nb, Taのいずれかを含み、TはCu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a \leq 0.1$ 、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

5～18原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%である。

組成例16

次式で示される組成を有するもの。

$(Fe_{1-a}Zr_a)_b B_x M'y T_z X_u$

但し、ZはCo, Niのいずれか、または、両方であり、M'はTi, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、かつ、Ti, Nb, Taのいずれかを含み、TはCu, Ag, Au, Pd, Pt, Biからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $a \leq 0.1$ 、 $b \leq 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 6.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 10$ 原子%、 $z \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 5$ 原子%である。

組成例17

前記組成例1～16に記載のFe基軟磁性合金において、 $z = 0.2 \sim 4.5$ 原子%とする。

【0023】前記組成例1～17に示す組成の軟磁性合金にはBが必ず添加されている。Bには軟磁性合金の非晶質形成能を高める効果、Fe-M(=Zr, Hf, Nb等)系微細結晶合金の熱的安定性を高め、結晶粒成長の障壁となり得る効果があり、熱的に安定な非晶質相を粒界に残存させる効果がある。この結果、前記後述する熱処理工程において400～750℃の広い熱処理条件で磁気特性に悪影響を及ぼさない粒径30nm以下の微細な体心立方構造(bcc構造)の結晶粒を主体とする組織を得ることができる。Bと同様にAl, Si, C, P等も非晶質形成元素として一般に用いられており、これらの元素を添加した場合も本発明と同一とみなすことができる。なお、前記熱処理温度として、特に優れた軟磁気特性の合金を得るためには500～650℃の範囲がより好ましい。

【0024】組成例1～4、9～12の発明の軟磁性合金において、非晶質相を得やすくするためには、非晶質形成能の高いZr, Hfのいずれかを含む必要がある。また、Zr, Hfはその一部を他の周期率表4A～6A族元素のうち、Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wと置換することができる。この場合、Bの量は0.5～10原子%もしくは元素Tを含む場合は、Bの量を0.5～18原子%とすることにより十分な非晶質形成能を得ることが可能である。また、本来はFeに固溶しない元素であるZr, Hfを固溶させることによって磁歪を小さくすることができる。即ち、Zr, Hfの固溶量を熱処理条件で調整することができ、これにより磁歪を調節してその値を小さくできる。従って、低い磁歪を得るためには、広い熱処理条件で微細な結晶組織が得られることが必要であり、前記の如くBの添加により広い熱処理条件で微細な結晶組織を得ることができることは、小さな磁歪と小さな結晶磁気異方性を併せ持つことになり、結果とし

て良好な磁気特性を有することになる。更に、前記組成にCr、Ru、Rh、Irを必要に応じて添加することにより、耐食性が改善されるが、飽和磁束密度を10kG以上に保つためには、これらの元素の添加量を5原子%以下とする必要がある。

【0025】Fe-M(=Zr, Hf)系のアモルファス合金を特殊な方法で一部結晶化することで微細結晶組織を得ることができることは、本発明者らが1980年に、「CONFERENCE ON METALLIC SCIENCE AND TECHNOLOGY BUDAPEST」の第217頁～第221頁において発表している。今回開示した組成においても同等の効果を得ることがその後の研究で明らかになり、その結果本願発明に到っているが、この微細結晶組織を得ることができる理由は、この系の合金を製造するための非晶質相形成段階の急冷状態で既に組成のゆらぎを生じていて、このゆらぎが不均一核生成のサイトとなって均一かつ微細な核が多数発生するためと考えられる。

【0026】組成例1～16に記載の発明の軟磁性合金におけるFeの含有量、あるいは、Fe、Co、Niの各含有量は、93原子%以下である。これは、これらの含有量が93原子%を超えると高い透磁率が得られないためであるが、飽和磁束密度10kG以上を得るためには、75原子%以上であることがより好ましい。組成例9～16の発明の軟磁性合金においては、Cuおよびこれらと同族元素のAg、AuさらにPd、PtおよびBiのうちから選ばれた少なくとも1種または2種以上の元素を4.5原子%以下含むことが好ましい。これらの元素の添加量が0.2原子%より少ないと前記の熱処理工程により優れた軟磁気特性を得ることが難しくなるが、昇温速度を上げることにより透磁率が向上し、飽和磁束密度が若干向上するため、組成例9～16に示すようにこれらの元素の含有量を0.2原子%以下でもよしとすることができる。ただし、これらの元素の含有量を0.2～4.5原子%とすることで、昇温速度をあまり大きくしなくとも優れた軟磁気特性を得ることができるので、組成例17に示す0.2～4.5原子%の含有量にすることがより好ましい。

【0027】また、これらの元素の中においてもCuは特に有効である。Cu、Pd等の添加により、軟磁気特性が著しく改善される機構については明らかではないが、結晶化温度を示差熱分析法により測定したところ、Cu、Pd等を添加した合金の結晶化温度は、添加しない合金に比べてやや低い温度であることが認められた。これは、前記元素の添加により非晶質相中の組成ゆらぎが増し、その結果、非晶質相の安定性が低下し、結晶質相が析出し易くなったことに起因すると考えられる。

【0028】更に、不均一な非晶質相が結晶化する場合、部分的に結晶化しやすい領域が多数生じて不均一核生成するために、得られる組織が微細結晶粒組織となるので、優れた磁気特性が得られる。更にまた、昇温速度

を上げるならば、微細結晶質の微細化が促進されるので、昇温速度が大きい場合は、Cu、Pd等の元素は0.2原子%より少なく含有させても良い。また、特にFeに対する固溶度が著しく低い元素であるCuの場合、相分離傾向があるために、加熱によりミクロな組成ゆらぎが生じ、非晶質相が不均一となる傾向がより顕著になると考えられ、組織の微細化に寄与するものと考えられる。以上の観点から、Cu及びその同族元素、Pd、Pt以外の元素でも結晶化温度を低下させる元素には同様の効果が期待できる。また、Cuの他に、Feに対する固溶限が小さいBi等の元素にも同様の効果を期待することができる。

【0029】組成例5～8、13～16の軟磁性合金において非晶質相を得やすくするためには、非晶質形成能を有するNbおよびBを含む必要がある。Ti、V、Ta、Mo、WはNbと同等の効果があるが、これらの元素の中でもV、Nb、およびMoは、酸化物の生成傾向が比較的小さく、製造時に良好な歩留まりが得られる。よってこれらの元素を添加している場合は、製造条件が緩和され、安価に製造することができ、コストの面でも有利である。具体的には、ノズル先端部に不活性ガスを部分的に供給しつつ大気中で製造もしくは大気中の雰囲気中で製造することができる。ただし、これらの元素は前記Zr、Hfに比較して非晶質形成能の面では劣るので、組成例6～8、13～16の軟磁性合金ではBの量を増加し、その下限値を6.5原子%とした。

【0030】以上、本発明の軟磁性合金に含まれる合金元素の限定理由を説明したが、必要に応じて、Y、希土類元素、Zn、Cd、Ga、In、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te、Li、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等の元素を添加することで磁歪を調整することもできる。その他、H、N、O、S等の不可避的不純物については所望の特性が劣化しない程度に含有していても本発明のFe基軟磁性合金の組成と同一とみなすことができるのは勿論である。

【0031】前記各組成の原料粉末を用意したならばこれを図1あるいは図3に示すプラズマ焼結装置の上下のパンチ2、3の間に投入し、チャンバ13の内部を真空引きするとともに、パンチ2、3で上下から圧力を加えて成形すると同時に、例えば図2に示すようなパルス電流を原料粉末に印加して加熱し、成形する。このプラズマ焼結処理においては、通電電流により原料粉末を所定の速度で素早く昇温することができ、また、通電電流の値に応じて原料粉末の温度を厳格に管理できるので、ヒータによる加熱などよりも遥かに正確に温度管理ができ、これにより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

【0032】よって、非晶質の原料粉末の少なくとも一部に微細結晶粒を生成させると同時に結晶粒径を粗大化させることなく微細結晶粒のままの成形体を得ることが

できる。また、先に説明した如く前記組成の原料粉末を用いることで、微細結晶粒の析出を可能にできるので、少なくとも一部に50nm以下、より好ましくは30nm以下の微細結晶粒を析出させた軟磁性合金の成形体を得ることができる。そして、このように得られた成形体は、前記組成を有するものであるから、高い飽和磁束密度を有し、優れた透磁率を有する優れたものである。よってこの圧密体を磁気ヘッドのコアとして、あるいは、トランスのコアとして、更には、パルスモータの磁針等のような磁気部品として広く適用することができ、従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

【0033】次に、無機絶縁物層を皮膜した原料粉末（粉粒体）を使用して軟磁性合金圧密体を製造する場合について説明する。前記原料粉末を用意したならば、これに無機絶縁物層のコーティングを施す。絶縁物層を形成するには、ゾルゲル法を利用して絶縁物層を形成する方法や絶縁物を含む溶液をスプレー塗布して乾燥させ、低温焼成する方法など、種々の方法が考えられるが、この例ではゾルゲル法を利用する方法について説明する。

【0034】絶縁物層を形成するには、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 などの無機絶縁物を構成する元素とアルコキシ基の塩であるアルコキシドをアルコールなどの有機溶媒に溶解した溶液を形成し、この溶液に前記原料粉末を浸漬し、その後に溶液から引き上げた複合粉末を乾燥させることにより行う。この処理により、サブミクロンオーダーの厚さのコーティングを原料粉末の表面に均一に被覆してなる複合粉末を製造することができる。なお、このコーティングの厚さは溶液中に溶解させるアルコキシドの濃度に応じて調節ができる。よって、この複合粉末を前述のように放電プラズマ焼結法により圧密して作製する圧密体に含まれる無機絶縁物の量を前記溶液の濃度調節により制御することができる。

【0035】この放電プラズマ焼結法により、無機絶縁物層を有する原料粉末が圧密されると同時に非晶質相の中にbcc構造のFeを主体とした微細結晶相が析出する。この微細結晶相は平均結晶粒径30nm以下の微細なものである。また、各原料粉末の外面にコーティングされた絶縁物層は、非晶質相あるいはbcc構造のFeを主体とした微細結晶相が集合して形成する合金粒の粒界に析出し、圧密後の全体の組織としては、合金粒とその粒界に析出する絶縁物層からなる組織を呈する。前記組成のコーティング1は500～600℃でガラスになるので、前記温度で加熱処理することで容易に絶縁物層として析出させることができる。また、 SiO_2 の絶縁物層であるならば、金属とのなじみも良好で、合金粒どうしの接合性にも優れている。従って圧密体の強度も向上する。

【0036】以上のような組織となった圧密体はbcc構造のFeを主体とした微細結晶相が析出しているので、飽和磁束密度が高く、透磁率も優れ、低い保磁力を

示す。その上、合金粒の粒界に絶縁物である SiO_2 が析出されているので、組織全体としての比抵抗が高い。よって、高周波領域での渦電流損失が少なく、高周波領域における透磁率の高い圧密体を得られる。よってこの圧密体を磁気ヘッドのコアとして、あるいは、トランスのコアとして、更には、パルスモータの磁針等のような磁気部品として広く適用することができ、従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

【0037】

【実施例】FeとZrとBを所望の組成に混合した原料をつぼで溶解し、これを回転している銅ロールに近づけるノズルから噴射して急冷する液体急冷法によりFe-Zr-B製の非晶質合金薄帯を得た。これをロータミルを用いて大気中で粉碎することで、Fe-Zr-B系の非晶質合金粉末を得た。この非晶質合金粉末の中で粒径53～150 μm のものを選別して後の工程に原料粉末として使用した。約3gの前記原料粉末をWC製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填した後、図1に示すダイ1の内部に装填し、チャンバの内部を 1×10^{-3} Paの雰囲気中で上下のパンチ2、3で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通電して加熱した。パルス波形は図2に示すように12パルス流した後で2パルス休止するものとし、最高4700～4800Aの電流で原料粉末を加熱した。

【0038】図5にこのような放電プラズマ焼結加工を施した場合の昇温プロセスを示す。また、実際に圧力600MPaをかけた状態で室温から焼結温度まで試料を加熱させ、約8分間保持することにより焼結を行った。図5は400～600℃の焼結温度に約50℃/分で昇温した際の制御温度のプログラムを示し、図6は実際に焼結を行った際の試料の温度を示す。試料温度は40～50℃/分で上昇し、400～600℃の焼結温度に追従できていることが明らかであり、直接試料に電流を流すことにより温度コントロールする方法（放電プラズマ焼結法）は、加熱ヒータによる加熱方法よりも精密で正確な温度制御が可能であることが判明した。なお、金型が急激な温度変化に耐えることができれば、最大300℃/分の昇温速度での焼結も可能である。図7は、2～100℃/分で昇温させて、温度550℃で焼結させた時の原料粉末試料の温度変化を示す。この結果から、放電プラズマ法による加熱では、100℃/分の高速な昇温でも焼結可能であることが判明した。

【0039】図8にFe₉₀Zr₇B₃なる組成の急冷非晶質合金薄帯のDSC曲線（Differential scanning calorimeter：示差走査熱量測定による曲線）を、図9に同試料のTMA曲線（Thermo Mechanical Analysis 曲線）をそれぞれ示す。DSC曲線では、約500℃付近に結晶化に伴う発熱ピークが見られ、同時にTMA曲線ではこの結晶化温度で試料が急激に伸びていることがわかる。このように非晶質が結晶化する時に発生する軟化

現象を利用して固化成形することは高密度化するために有利である。

【0040】図10は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した際の焼結温度と得られた成形体の密度の関係を示す。焼結温度の上昇に伴い、高密度の成形体を得られることがわかる。また、600MPaの圧力下において約90%以上の高い相対密度を得るためには、約450℃以上の温度（結晶化温度 $T_x - 50^\circ\text{C}$ ）で焼結する必要があることが判明した。なお、焼結時の圧力を高くすれば、より低い温度（約400℃： $T_x - 100^\circ\text{C}$ ）でも高密度の成形体を得ることが可能である。図11は、400～600℃で焼結した時の、焼結したままの状態におけるバルク材のX線回折試験結果を示す。結晶化温度より低い温度（400および450℃）で焼結した試料では、非晶質相であることを示すブロードな回折線が得られており、それより高い温度で焼結した試料ではbcc単相を示す鋭いピーク状の回折線が得られている。図12は、400℃、450℃、500℃、600℃の各温度でプラズマ焼結して製造した軟磁性合金圧密体試料の金属組織写真を示すが、焼結温度が高くなるにつれて図12上で黒く塗りつぶされた気孔を示す不定形の部分が少なくなって密度が向上してゆくことが明らかになった。

【0041】図13は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した時の、焼結温度と得られたバルク材の100Hzにおける突効透磁率（ μ_e ）および保磁力（Hc）の関係を示す図である。プラズマ焼結時の圧力は600MPa、昇温速度は約50℃/分で行った。先に図12に示すようにbcc単相が得られた500℃以上の温度で焼結した試料においては、図13に示すように30e以下の低い保磁力が得ることが判明した。

【0042】図14は、図13に示すバルク材試料を650℃で熱処理した後の透磁率および保磁力を示す。焼結温度の低い試料で高い透磁率と低い保磁力が得られており、焼結温度が高くなるにつれて軟磁気特性は劣化していることが明らかである。焼結したままの状態または熱処理後の状態において、高い成形密度と良好な軟磁気特性を同時に示すバルク材を得るためには、400～600℃の温度範囲（換言すれば、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合に、 $T_x - 100^\circ\text{C} \leq T \leq T_x + 100^\circ\text{C}$ の範囲）で焼結することが望ましいことが明らかになった。また、より高い密度の焼結体を得るためには、焼結温度を450～600℃、即ち、 $T_x - 50^\circ\text{C} \leq T \leq T_x + 100^\circ\text{C}$ とするのがより好ましい。

【0043】図15は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した時の、焼結時における昇温速度と得られたバルク材の650℃熱処理後の透磁率の関係を示す。焼結時の圧力は600MPa、焼結温度は450℃で行った。図15から、42℃/分で焼結した試料よりも100℃/分の速い速度で焼結した試料の方が、それよりも

低い速度で焼結した試料よりも高い透磁率を示している。これは、このように速い速度で焼結した試料では、速い速度で焼結した試料よりも微細組織の不均一性を制御できているためであると思われる。また、このように速い昇温速度で焼結した時においても、得られたバルク材の成形密度は変化せず、相対密度90%以上、特に高いものは97%が得られている。

【0044】図16は、Fe₉₀Zr₇B₃なる組成の原料粉末を用いて、焼結時の圧力600～900MPa、焼結温度450℃、480℃、550℃、焼結後の熱処理温度650℃で1時間保持した各試料の、焼結時の圧力と透磁率、飽和磁束密度、密度、相対密度との関連性を示したものである。透磁率に関しては、450℃で焼結した試料が最も高く飽和磁束密度も1.55T以上の値を示し、相対密度96.5%以上である。また、480℃で焼結したものでも良好な値を示している。さらに、550℃にて焼結したものは、透磁率は100Hzで約1000と低いが、1.55T以上の優れた飽和磁束密度を有し、相対密度も97%の値を示している。また、焼結時の圧力を上げると、透磁率に関しては顕著な依存性はないが、飽和磁束密度、相対密度は向上することがわかる。次に、以上の結果を総合的に見ると、焼結時の圧力が600MPa以上であれば、前記した種々の条件で密度の高い圧密体を得ることができることが明らかであるが、焼結時間を十分に長く設定した場合は圧力を600MPaよりも低い圧力、例えば、300MPa～600MPaの範囲に設定することもできる。例えば、焼結時の保持時間を数時間程度とすると、300MPa程度の低い圧力であっても優れた磁気特性を有する圧密体を得ることが十分に可能である。しかし、短い焼結時間で高い密度と優れた磁気特性を有する圧密体を得るためには、500MPa以上の圧力で焼結することが好ましい。また、より優れた磁気特性を得るためには、600MPa以上の圧力で焼結することが好ましい。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、FeおよびBを含み、さらに、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、Wより選択される1種以上の元素を含んでなる非晶質合金の粉粒体を放電プラズマ焼結法で焼結するので、50℃/分以上で昇温させて焼結することができ、成形密度が高く、高い飽和磁束密度を有し、優れた透磁率を有する軟磁性合金圧密体を得られる。また、得られた圧密体を熱処理するならば、非晶質相の少なくとも一部に微細な結晶粒が生成された状態の更に軟磁気特性の優れた圧密体を得られる。

【0046】また、粉粒体の周囲に無機絶縁物層が形成された粉粒体を用いるならば、得られた圧密体の粒界に存在する無機絶縁物により全体の抵抗が高くなり高周波領域での渦電流損失が少なくなる。よって高周波領域での透磁率が高い圧密体を得ることができる。次に、焼結

温度を T とし、結晶化開始温度を T_x とした場合に、 $T_x - 100^\circ\text{C} \leq T \leq T_x + 100^\circ\text{C}$ の関係を満足する温度範囲で焼結することで、優れた飽和磁束密度と高い透磁率を兼ね備えた優れた軟磁気特性の圧密体が得られる。また、焼結する際の圧力が 300MPa 以上の圧力であるならば、成形密度も充分に高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するために用いるプラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図2】図1に示すプラズマ焼結装置で原料粉末に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図3】プラズマ焼結装置一例の全体構成を示す正面図である。

【図4】原料粉末をダイに挿入する状態を示す図である。

【図5】図5は $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の焼結温度に約 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の制御温度のプログラムを示す図である。

【図6】図6は図5に示すプログラムを基に製造例で実際に焼結を行った際の試料の温度を示す図である。

【図7】図7は約 $2 \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させて温度 550°C で焼結させた時の試料の温度変化を示す図である。

【図8】図8は $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ なる組成の急冷非晶質合金薄帯のDSC曲線を示す図である。

【図9】図9は $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ なる組成の急冷非晶質合金薄帯のTMA曲線を示す図である。

【図10】図10は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した際の焼結温度と得られた成形体の密度の関係を示す図である。

【図11】図11は、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼結した時の、焼結したままの状態におけるバルク材のX線回折試験結果を示す図である。

【図12】図12(A)は、 400°C でプラズマ焼結して製造した軟磁性合金圧密体試料の金属組織写真、図12(B)は 450°C でプラズマ焼結して製造した軟磁性合金圧密体試料の金属組織写真、図12(C)は 500°C でプラズマ焼結して製造した軟磁性合金圧密体試料の金属組織写真、図12(D)は 600°C でプラズマ焼結して製造した軟磁性合金圧密体試料の金属組織写真である。

【図13】図13は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した時の、焼結温度と得られたバルク材の 100Hz における実効透磁率(μ_e)および保磁力(H_c)の関係を示す図である。

【図14】図14は、図13に示すバルク材試料を 650°C で熱処理した後の透磁率および保磁力を示す図である。

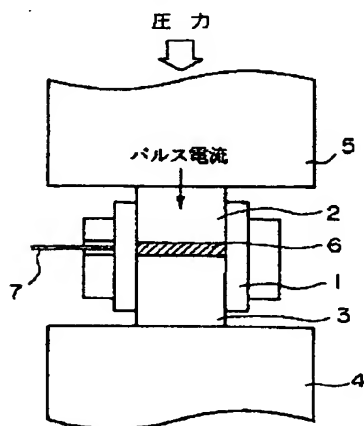
【図15】図15は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した時の、焼結時における昇温速度と得られたバルク材の 650°C 熱処理後の透磁率の関係を示す図である。

【図16】図16は、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形した時の、焼結時における圧力と得られたバルク材の透磁率の関係、同圧力と飽和磁束密度の関係および同圧力と絶対密度、相対密度の関係を示す図である。

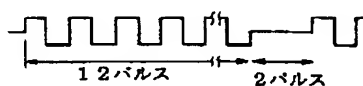
【符号の説明】

- A 放電プラズマ焼結装置
- 1 ダイ
- 2、3 パンチ
- 6 粉末原料(粉粒体)
- 4、5 基台
- 7 熱電対
- 11 基盤
- 12 基盤
- 13 チャンバ

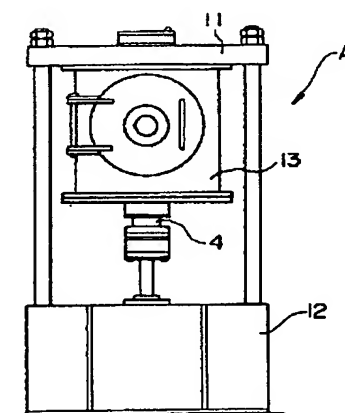
【図1】



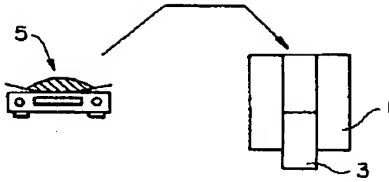
【図2】



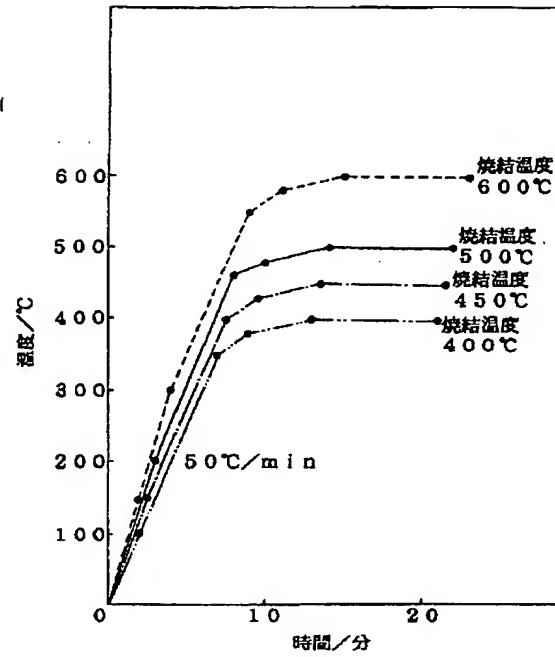
【図3】



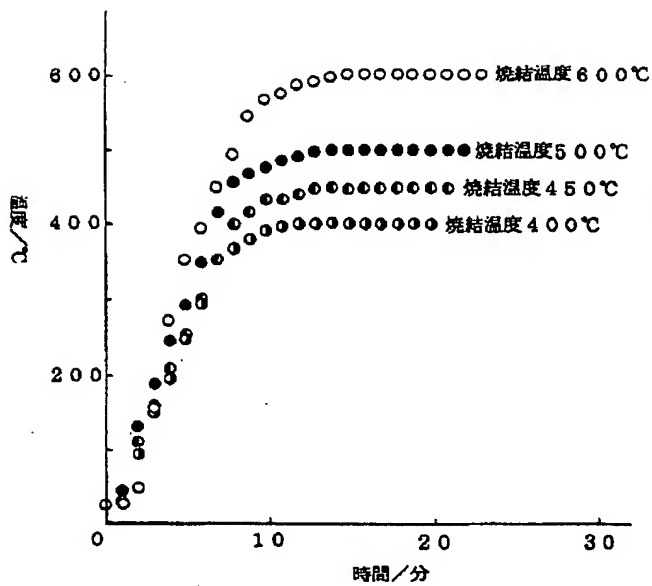
【図4】



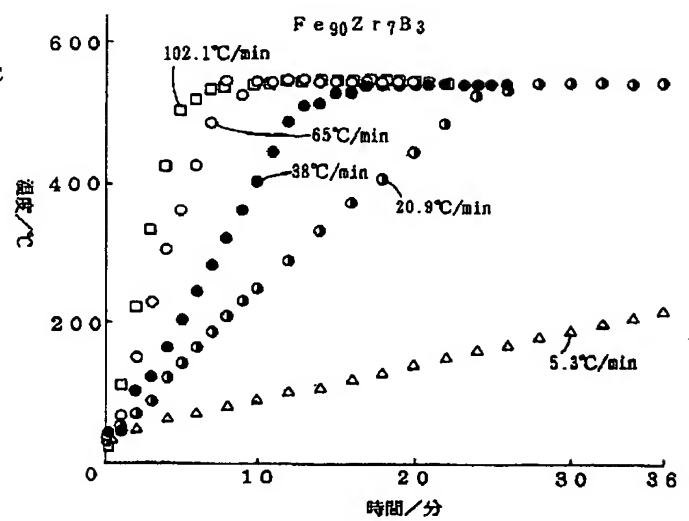
【図5】



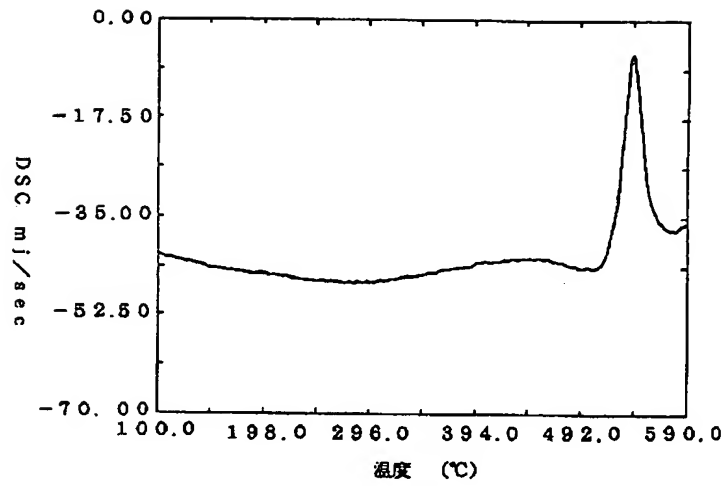
【図6】



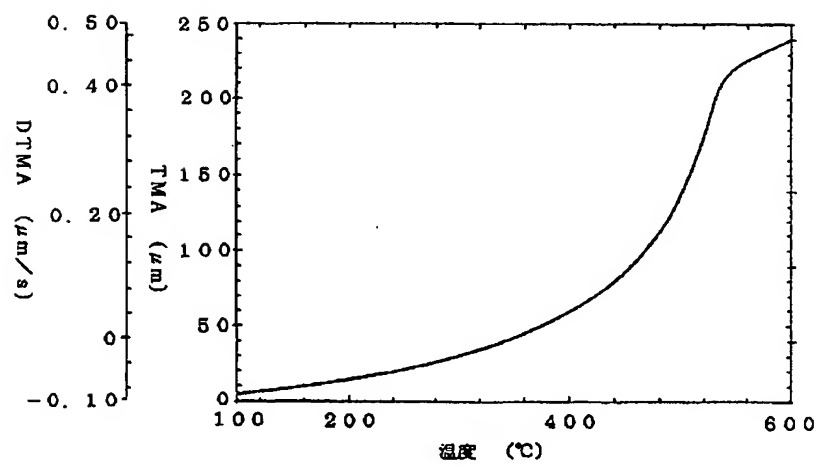
【図7】



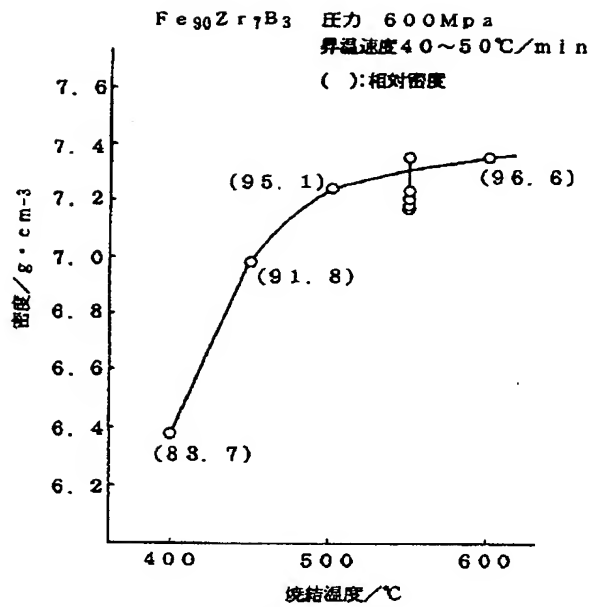
【図8】



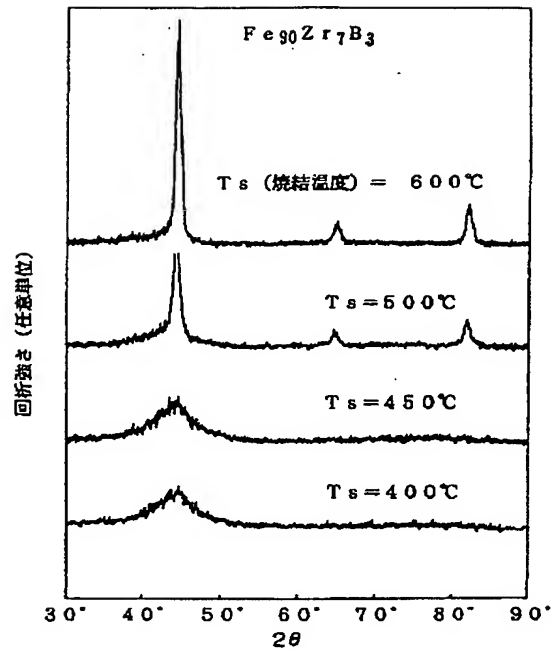
【図9】



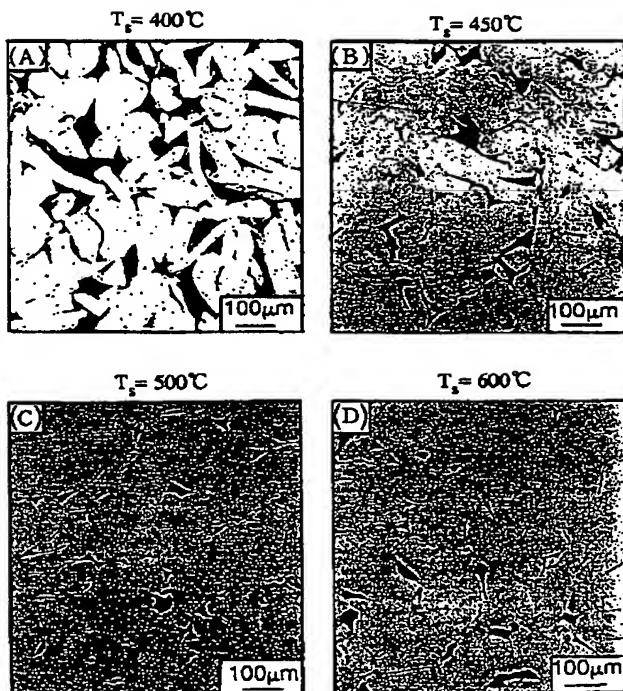
【図10】



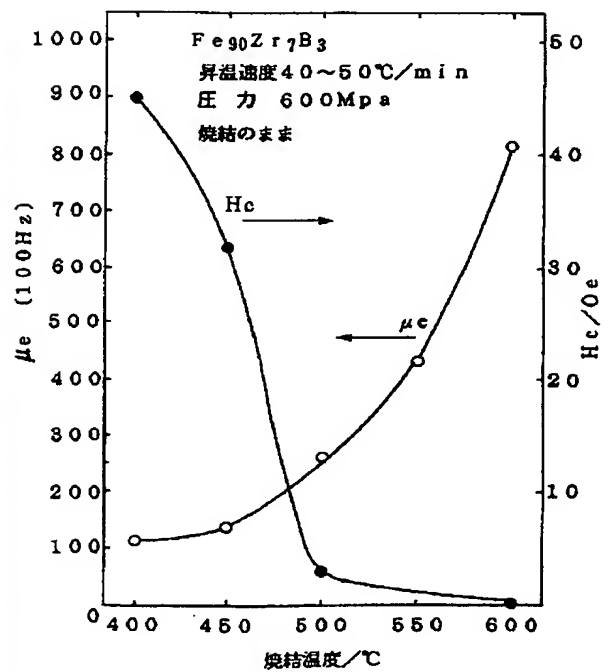
【図11】



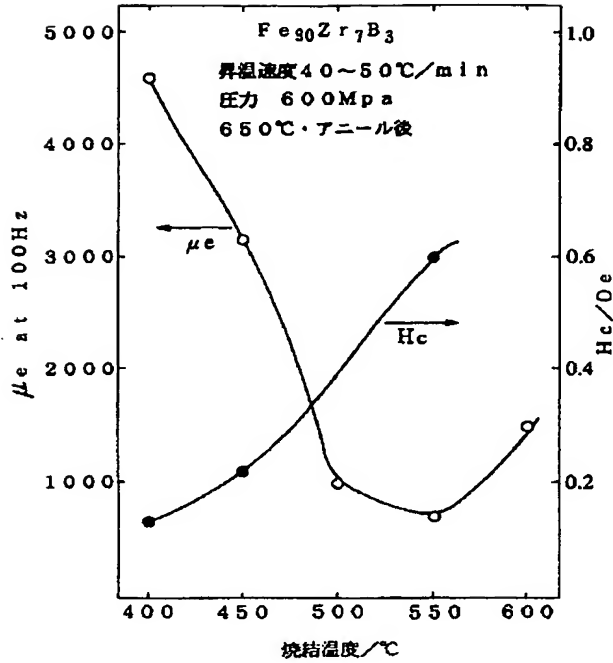
【図12】



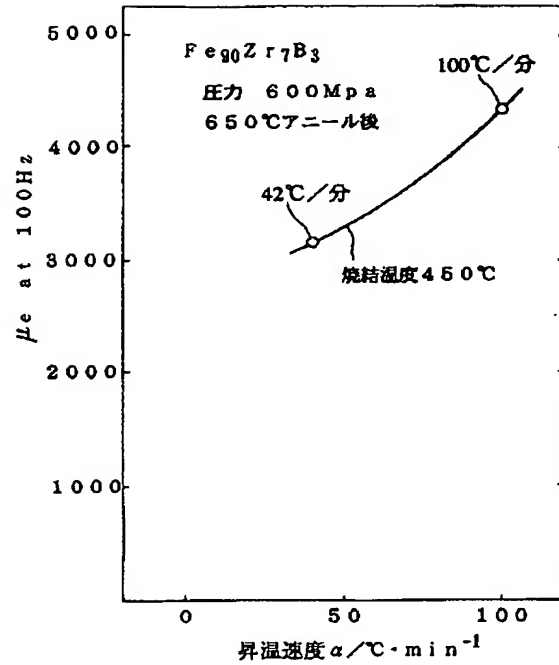
【図13】



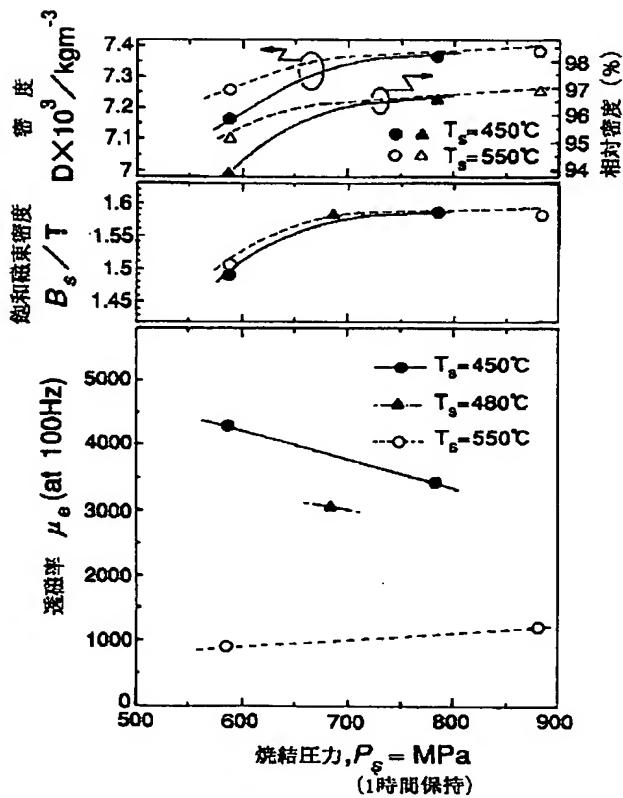
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 章伸
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内
(72)発明者 水嶋 隆夫
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ
ス電気株式会社内
(72)発明者 井上 明久
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806
(72)発明者 増本 健
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号